

JPAB

CLIPPEDIMAGE= JP408195201A

PAT-NO: JP408195201A

DOCUMENT-IDENTIFIER: JP 08195201 A

TITLE: MANUFACTURE OF NEGATIVE ELECTRODE MIX OF
NONAQUEOUS SECONDARY BATTERY

PUBN-DATE: July 30, 1996

INVENTOR-INFORMATION:

NAME

ABE, MASANORI

SUGIYAMA, TAKESHI

SANO, TAKAYUKI

ASSIGNEE-INFORMATION:

NAME

COUNTRY

FUJI PHOTO FILM CO LTD

N/A

APPL-NO: JP07022245

APPL-DATE: January 17, 1995

INT-CL_(IPC): H01M004/62; H01M004/02 ; H01M004/58 ; H01M010/40

ABSTRACT:

PURPOSE: To provide a nonaqueous-secondary-battery negative electrode mix
which

is high in viscosity and contains almost no aggregates by kneading and
dispersing together a negative active material, a conducting agent, and a
dispersion in which a binder is dispersed in a thickener solution.

CONSTITUTION: Water and carboxymethyl cellulose CMC are put in a
predispersion

tank 6 and then the dispersing agitating blade 8 of an agitator 7 is rotated to
dissolve the CMC in the water. Polyvinylidene fluoride is put in this
solution, and the dispersing agitating blade 8 of the agitator 7 is rotated to
prepare a dispersion of polyvinylidene fluoride. The dispersion is transferred
to a dispersion tank 4, SiSnO₃, acetylene black and graphite are
added, and the dispersing agitating blade 3 and the anchor blade 2 of an
agitator 1 are rotated to obtain a negative electrode mix. Thus aggregates
such as binder aggregate and carbon aggregate in the negative electrode mix can

be markedly reduced without the viscosity of the negative electrode mix being lowered.

COPYRIGHT: (C)1996,JPO

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平8-195201

(43) 公開日 平成8年(1996)7月30日

(51) Int. Cl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
H 0 1 M	4/62	Z		
	4/02	D		
	4/58			
	10/40	Z		

審査請求 未請求 請求項の数 5 F D (全 7 頁)

(21) 出願番号 特願平7-22245

(22) 出願日 平成7年(1995)1月17日

(71) 出願人 000005201

富士写真フイルム株式会社

神奈川県南足柄市中沼210番地

(72) 発明者 阿部 雅則

神奈川県南足柄市中沼210番地 富士写真
フイルム株式会社内

(72) 発明者 杉山 毅

神奈川県南足柄市中沼210番地 富士写真
フイルム株式会社内

(72) 発明者 佐野 貴之

神奈川県南足柄市中沼210番地 富士写真
フイルム株式会社内

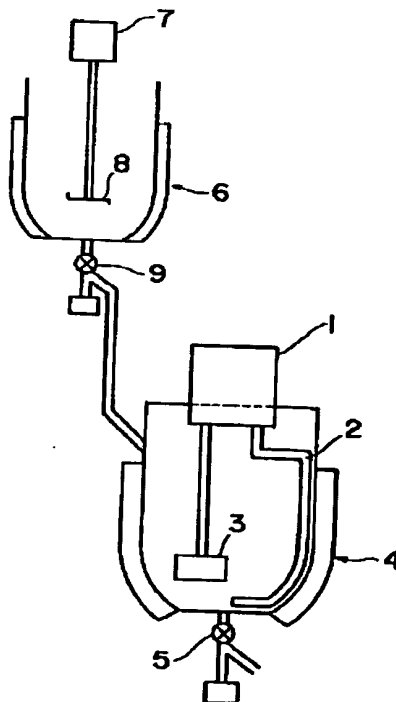
(74) 代理人 弁理士 柳川 泰男

(54) 【発明の名称】 非水二次電池の負極用合剤の製造方法

(57) 【要約】

【目的】 負極活物質、導電剤及び結着剤が均一に分散されて、高粘度で凝集物がほとんどない、非水二次電池の負極用合剤を製造する方法を提供する。

【構成】 負極活物質及び導電剤と、増粘剤溶液中に結着剤が分散した分散液とを混練分散することからなる非水二次電池の負極用合剤の製造方法。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 負極活物質及び導電剤と、増粘剤溶液中に結着剤が分散した分散液とを混練分散することからなる非水二次電池の負極用合剤の製造方法。

【請求項2】 溶媒が、水である請求項1に記載の非水二次電池の負極用合剤の製造方法。

M B。

〔但し、MはSi、Ge、Sn、Pb、Bi、Sb、P、B、Al及びAsからなる群より選ばれる少なくとも一種を表わし、BはO、S、Se及びTeからなる群より選ばれる少なくとも一種を表わし、そしてmは1～10の範囲にある〕で表わされる化合物である請求項1に記載の非水二次電池の負極用合剤の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、非水二次電池の負極用合剤の製造方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】二次電池としては、従来から鉛蓄電池、ニッケル-カドミウム系などのアルカリ蓄電池が知られている。最近、さらに高エネルギー密度、高エネルギー効率の二次電池として非水二次電池（リチウム二次電池）が注目されている。

【0003】非水二次電池においては、負極活物質としてリチウム金属やリチウム合金が代表的である。この場合、負極にはリチウム金属を主として使用するため、負極合剤の製造の必要はないが、正極合剤を製造する必要がある。正極合剤は、通常、二酸化マンガ粉末等の正極活物質と、アセチレンブラック粉末及びグラファイト粉末の導電剤とを、ポリビニルアルコール（PVA）等の増粘剤水溶液に加えて混合し、ニーダー中に投入して混練し、得られた混練物にポリテトラフルオロエチレンディスパーション等の結着剤を添加して再度混練し、そして真空脱気して製造される。他の方法として、特開昭63-236258号公報には、界面活性剤と消泡剤とを添加した増粘剤溶液に活物質、導電剤と結着剤とを加えた後、混練して正極合剤を製造する方法が開示されている。更に、特開平1-32067号公報には、正極活物質、導電剤と増粘剤を、予め乾式混合し、その後この混合物に希釈剤と結着剤を別個に、あるいは一緒に加えて混練して正極合剤を製造する方法が開示されている。

【0004】負極活物質としてリチウム金属やリチウム合金を用いる非水二次電池においては、充放電中にリチウム金属が樹枝状に成長し、内部ショートしたり、その樹枝状金属自体の活性が高く、発火する危険をはらんでいる。これに対して、最近、このような危険性を回避したリチウムを吸蔵・放出することができる金属化合物や炭素質材料が実用化されるようになってきた。負極活物質として金属化合物や炭素質材料を使用する場合の非水※

M B。

*【請求項3】 結着剤が、弗素樹脂である請求項1に記載の非水二次電池の負極用合剤の製造方法。

【請求項4】 増粘剤が、カルボキシメチルセルロースである請求項1に記載の非水二次電池の負極用合剤の製造方法。

【請求項5】 該負極活物質が、下記の一般式（II）：
 ・ ・ ・ （II）

※二次電池の負極合剤は、前記と同様に負極活物質等を結着剤中に分散させることにより得られる。例えば、負極活物質、鱗片状黒鉛（導電剤）、結着剤としてポリ弗化ビニリデン及び溶媒を混合分散した合剤を使用して、負極シートを作製している（例、特開平2-265167号公報）。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】本発明者の検討により、負極活物質、導電剤及び結着剤を溶媒に添加し、混練分散することにより得られる非水二次電池の負極用合剤を、例えばセパレーターに塗布し、ローラーによるプレス処理を行なって得られる負極シートの表面に、粗大な凝集物が残存する場合や、凝集物の脱落による塗膜欠陥の発生があることが明らかになった。そして、これは負極用合剤中に存在する導電剤や結着剤の凝集物に起因することも明らかとなった。本発明者の検討によると、負極活物質、導電剤及び結着剤を溶媒に添加して混練分散した場合、粘度が低下し易いため、上記凝集物が発生することが明らかとなった。即ち、粘度が低下した状態では十分な混練分散を行なうことができないことから、粘度低下後は分散状態がほとんど良好にならないためである。本発明の結着剤を予め増粘剤溶液中に分散させる方法により、粘度低下させることなく良好な分散状態が得られることが分かった。

【0006】本発明の目的は、負極活物質、導電剤及び結着剤が均一に分散されて、高粘度で、凝集物がほとんどない非水二次電池の負極用合剤を製造する方法を提供することにある。

【0007】

【課題を解決するための手段】上記の目的は、負極活物質及び導電剤と、増粘剤溶液中に結着剤が分散した分散液とを混練分散することからなる非水二次電池の負極用合剤の製造方法により達成することができる。本発明の上記製造方法の好ましい態様は下記のとおりである。

1) 増粘剤溶液の溶媒が、水である上記製造方法。

2) 結着剤が、弗素樹脂である上記製造方法。

3) 増粘剤が、カルボキシメチルセルロースである上記製造方法。

【0008】5) 増粘剤溶液が、増粘剤を溶媒100重量部に対して0.1～5.0重量部の割合で溶解させた溶液である上記の製造方法。

6) 負極活物質が、下記の一般式（II）：

・ ・ ・ （II）

「但し、MはSi、Ge、Sn、Pb、Bi、Sb、P、B、Al及びAsからなる群より選ばれる少なくとも一種を表わし、BはO、S、Se及びTeからなる群より選ばれる少なくとも一種を表わし、そしてmは1～10の範囲にある」で表わされる化合物である上記の製造方法。

7) 結着剤が、ポリ弗化ビニリデンである上記の製造方法。

8) 導電着剤が、天然黒鉛(鱗状黒鉛、鱗片状黒鉛、土状黒鉛など)、人工黒鉛、カーボンブラック及び/又はアセチレンブラックである上記の製造方法。

【0009】本発明の製造方法は、正極活物質、負極活物質及びリチウム塩を含む非水電解質からなる非水二次電池の、負極活物質を含む負極を形成するために使用される負極合剤の製造方法である。本発明の製造方法の例を、図1を参照しながら説明する。プレ分散タンク6内に、増粘剤が溶媒(水)中に溶解した溶液及び結着剤を投入し、次いで攪拌機7の分散用の攪拌翼8を回転させて分散を行なう(プレ分散)。一般に攪拌は60～120分間行なう。分散液は、一般に、100～1000mPa・S(25℃)の粘度を有する。得られた分散液を、バルブ9を開いて、分散タンク6内に送る。さらに分散タンク6内に、負極活物質及び導電剤を投入し、次いで攪拌機1の分散用の攪拌翼4及びアンカー翼2を回転させて混練分散を行なう。一般に攪拌は20～120分間行なう。得られた分散液(負極合剤)はバルブ5を開いて取り出される。分散液は、一般に、100～1000mPa・S(25℃)の粘度を有する。

【0010】溶媒としては、一般に水が使用される。溶媒に溶解される増粘剤としては、カルボキシメチルセルロース、ポリビニルアルコール等の水溶性樹脂が使用される。結着剤が分散した増粘剤溶液は、増粘剤が溶媒に対して0.5～5重量%の範囲(さらに1～3重量%の範囲)、そして結着剤が溶媒に対して0.1～10重量%の範囲(さらに2～8重量%の範囲)で含まれていることが好ましい。また結着剤が分散した増粘剤溶液の粘度は、25℃で50～1000mPa・S(さらに好ましくは100～500mPa・S)が好ましい。

【0011】上記増粘剤溶液中に予め分散される結着剤としては下記のものを挙げることができる。結着剤としては、多糖類、熱可塑性樹脂及びゴム弾性を有するポリマーを一種またはこれらの混合物を用いることができる。例えば、エチレン性不飽和モノマーの重合体、ポリエステル、ポリウレタン、ポリエーテル、ポリアミド、ポリウレア、ポリウレタン、ポリシロキサン、ポリカーボネート、エポキシ樹脂、フェノール樹脂、セルロース類、糖類及び糖類誘導体を挙げることができる。好ましい例として、ポリテトラフルオロエチレン、ポリ弗化ビニリデン、テトラフルオロエチレン/ヘキサフルオロプロピレン共重合体、ポリエチレン、ポリプロピレン、エチレン/プロピレン/環状ジエンポリマー(EPD

M)、スチレン/ブタジエン共重合体(SBR)、ポリメタクリル酸メチル、ポリ酢酸ビニル、ポリアクリル酸、ポリビニルアルコール、ポリビニルピロリドン、ポリメチルビニルエーテル、ポリアクリルアミド、ポリヒドロキシエチルメタクリレート、ポリエチレンアジペート、ポリビニルアセタール、ポリビニルブチラール(以上エチレン性不飽和モノマーの重合体)、ヘキサメチレンジイソシアネート/ブタンジオール縮合体(以上ポリウレタン)、ヘキサメチレンジイソシアネート/ヘキサメチレンジアミン縮合体(以上ポリウレア)、ポリエチレンオキサライド、ポリプロピレンオキサライド(以上ポリエーテル)、ポリジメチルシロキサン(以上ポリシロキサン)、ビスフェノールA/エピクロロヒドリン付加重合体(以上エポキシ樹脂)、フェノール/ホルマリン縮合体(以上フェノール樹脂)、アルギン酸、キチン、キトサン、アガロース、ゼラチン(以上糖類及び糖類誘導体)及びカルボキシメチルセルロース、酢酸セルロース、ヒドロキシアロピルセルロース(以上セルロース類)を挙げることができる。上記以外にも、上記エチレン性不飽和モノマーの重合体例を構成するモノマーと他のモノマーとの共重合体で良い。また上記結着剤は単独で使用しても、二種以上混合して使用しても良い。結着剤の溶媒中への添加時の形態は、粉末状、溶液及び分散物(デイスパージョン、エマルジョン)のいずれであっても良い。結着剤の添加量は、合剤全重量に対して0.1～20重量%が好ましく、特に0.5～10重量%が好ましい。上記ポリマーは正極合剤用の結着剤としても適宜選択することに寄り使用することができる。負極合剤用の結着剤としては、特にポリテトラフルオロエチレン、ポリ弗化ビニリデン、テトラフルオロエチレン/ヘキサフルオロプロピレン共重合体などの弗素樹脂を使用することが好ましい。

【0012】上記結着剤を含有する溶媒中に、負極活物質及び導電剤が分散される。本発明で用いられる電極活物質(負極活物質及び正極活物質)は、 H^+ 、 Li^+ 、 Na^+ 、 K^+ を挿入(吸蔵)・放出できる化合物であれば良く、遷移金属酸化物、遷移金属カルコゲナイド、炭素質材料、周期律表I VB又はVB族の半金属を主とする酸化物を挙げることができる。特に、リチウム含有遷移金属酸化物、遷移金属酸化物、炭素質材料、周期律表I VB又はVB族の半金属を主とする酸化物を挙げることができる(遷移金属としては、Mn、Co、Ni、V及びFeが好ましく、周期律表I VB又はVB族の半金属としては、Ge、Sn、Pb、Bi及びSiが好ましい)。

【0013】負極活物質としては炭素質材料及び周期律表I VB又はVB族の半金属を主とする化合物が好ましい。炭素質材料としては、X線回折スペクトルにおいて002面の面間隔が3.35～3.80Åで密度が1.1～1.7g/cm³の材料が好ましく、例えば、黒鉛、

石油コークス、クレゾール樹脂焼成炭素、フラン樹脂焼成炭素、ポリアクリロニトリル繊維焼成炭素、気相成長炭素及びメソフェーズピッチ焼成炭素を挙げることができる。周期律表ⅠVB又はⅤB族の半金属を主とする化合物としては、 SnO 、 SnO_2 、 GeO 、 GeO_2 、 SnS 、 Li_2SnO_3 、 SiSnO_3 、 SiGeO_3 、 SiPbO_3 、 $\text{SnSi}_{0.9}\text{Ge}_{0.1}\text{O}_3$ 、 $\text{SnSi}_{0.8}\text{Ge}_{0.2}\text{O}_3$ 、 $\text{SnSi}_{0.5}\text{Ge}_{0.5}\text{O}_3$ 、 $\text{SnSi}_{0.9}\text{Pb}_{0.1}\text{O}_3$ 、 $\text{SnSi}_{0.8}\text{Pb}_{0.2}\text{O}_3$ 、 $\text{SnSi}_{0.5}\text{Pb}_{0.5}\text{O}_3$ 、 $\text{SnGe}_{0.9}\text{Si}_{0.1}\text{O}_3$ 、*10 MBa

〔但し、MはSi、Ge、Sn、Pb、Bi、Sb、P、B、Al及びAsからなる群より選ばれる少なくとも一種を表わし、BはO、S、Se及びTeからなる群より選ばれる少なくとも一種を表わし、そしてmは1~10の範囲にある〕で表わされる化合物であることが好ましい。好まし化合物としては、上記周期律表ⅠVB又はⅤB族の半金属を主とする化合物の例のものを挙げることができる。

【0015】尚、正極活物質としてはリチウム含有遷移金属酸化物及び遷移金属酸化物が好ましく、その例として、 LiCoO_2 、 LiNiO_2 、 $\text{LiCo}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_2$ 、 LiMn_2O_4 、 LiCoVO_4 、 LiNiVO_4 、 $\text{LiCo}_{0.9}\text{Sn}_{0.1}\text{O}_2$ 、 $\text{LiCo}_{0.9}\text{Ti}_{0.1}\text{O}_2$ 、 $\text{LiCo}_{0.9}\text{Al}_{0.1}\text{O}_2$ 、 $\text{LiCo}_{0.9}\text{In}_{0.1}\text{O}_2$ 、 $\text{LiCo}_{0.9}\text{Y}_{0.1}\text{O}_2$ 、 $\text{LiCo}_{0.9}\text{Ce}_{0.1}\text{O}_2$ 、 Fe_3O_4 、 V_6O_{13} 及び V_2O_5 を挙げることができる。

【0016】負極合剤には、結着剤及び負極活物質に加えて導電剤（所望によりフィラーなど）を添加することができる。正極合剤の場合も同様に製造することができる。導電剤は、構成された電池において、化学変化を起こさない電子伝導性材料であれば何でもよい。通常、天然黒鉛（鱗状黒鉛、鱗片状黒鉛、土状黒鉛など）、人工黒鉛、カーボンブラック、アセチレンブラック、ケッチェンブラック、炭素繊維や金属（銅、ニッケル、アルミニウム、銀（特開昭63-148554号公報）など）粉、金属繊維あるいはポリフェニレン誘導体（特開昭59-20971号公報）などの導電性材料を1種またはこれらの混合物として含ませることができる。黒鉛とアセチレンブラックの併用がとくに好ましい。その添加量は、特に限定されないが、負極合剤の1~50重量%が好ましく、特に2~30重量%が好ましい。カーボンや黒鉛では、2~15重量%が特に好ましい。また、 SnO_2 にSbをドーパさせたように、電極活物質の前駆体に電子導電性を持たせた場合は、導電剤を減らすことができる。この場合、0~10重量%が好ましい。

【0017】フィラーは、構成された電池において、化学変化を起こさない繊維状材料であれば何でも用いることができる。通常、ポリプロピレン、ポリエチレンなどのオレフィン系ポリマー、ガラス、炭素などの繊維が用※50

* $\text{SnGe}_{0.8}\text{Si}_{0.2}\text{O}_3$ 、 $\text{SnPb}_{0.9}\text{Si}_{0.1}\text{O}_3$ 、 $\text{SnPb}_{0.8}\text{Si}_{0.2}\text{O}_3$ 、 $\text{SnSi}_{0.8}\text{Pb}_{0.1}\text{Ge}_{0.1}\text{O}_3$ 、 $\text{SnSi}_{0.8}\text{Pb}_{0.2}\text{O}_{3.1}$ 、 $\text{SnSi}_{0.8}\text{Pb}_{0.2}\text{Al}_{0.2}\text{O}_{3.4}$ 、 $\text{SnSi}_{0.6}\text{Pb}_{0.4}\text{O}_{3.2}$ 、 $\text{SnSi}_{0.6}\text{Pb}_{0.4}\text{Al}_{0.2}\text{O}_{3.5}$ 、 $\text{SnSi}_{0.8}\text{Pb}_{0.4}\text{Sb}_{0.1}\text{O}_{3.25}$ 、 $\text{SnSi}_{0.6}\text{Pb}_{0.2}\text{Ge}_{0.1}\text{Al}_{0.1}\text{O}_{3.05}$ 、 SnP_2O_7 、 $\text{SnP}_2\text{Al}_{0.2}\text{O}_{7.3}$ 及び $\text{SnSi}_{0.2}\text{Pb}_{0.8}\text{Al}_{0.2}\text{O}_{3.7}$ を挙げることができる。

【0014】負極活物質は、下記の一般式(II)：

・ ・ ・ (II)

※いられる。フィラーの添加量は特に限定されないが、負極合剤の0~30重量%が好ましい。

【0018】本発明の製造方法は、結着剤が分散した増粘剤溶液を作製し、この溶液に、上記負極活物質及び上記導電剤を投入して、混練分散することにより行なわれる。この分散、混練分散は、例えば前記図1に示した分散機を用いて行なうことができる。上記混練分散に用いられる分散機としては、水平円筒形混合機、V形混合機、二重円錐形混合機、パドル形混合機、リボン混合機、遊星運動形混合機、スクリュウ形混合機、高速流動形混合機、水平単軸形混練機及び水平複軸混練機を挙げることができる。具体的には、縦形リボン形混合機、横形リボン形混合機、縦形スクリュウ混合機、横形スクリュウ混合機、ボールミル、ピンミキサー、双腕形ニーダ、加圧ニーダ、サンドグライнда、万能ミキサー、ホモミキサー、ビーズミル及びばらい機を挙げることができる。特にボールミルが好ましい。これらの分散機は単独で使用しても、組み合わせて使用しても良い。また、結着剤を増粘剤溶液中に分散させるためには、ホモミキサー、ビーズミルを使用することが好ましい。

【0019】上記で得られた負極合剤、正極合剤は、集電体に塗布すること等により、電極（シート）を作成し、下記の電解質、セパレーターとを用いて電池を作成する。

【0020】電解質は、一般に、溶媒と、その溶媒に溶解するリチウム塩（アニオンとリチウムカチオン）とから構成されている。溶媒としては、プロピレンカーボネート、エチレンカーボネート、ブチレンカーボネート、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、γ-ブチロラクトン、ギ酸メチル、酢酸メチル、1, 2-ジメトキシエタン、テトラヒドロフラン、2-メチルテトラヒドロフラン、ジメチルスルホキシド、1, 3-ジオキサラン、ホルムアミド、ジメチルホルムアミド、ジオキサラン、アセトニトリル、ニトロメタン、エチルモノグリム、リン酸トリエステル（特開昭60-23973号公報）、トリメトキシメタン（特開昭61-4170号公報）、ジオキサラン誘導体（特開昭62-15771号公報、特開昭62-22372号公報、特開昭62-108474号公報）、スルホラン（特開昭62-3

1959号公報)、3 メチル-2 オキサゾリジノン (特開昭62-44961号公報)、プロピレンカーボネート誘導体 (特開昭62-290069号公報、同62-290071号公報)、テトラヒドロフラン誘導体 (特開昭63-32872号公報)、エチルエーテル (特開昭63-62166号公報)、1,3-プロパンサルトン (特開昭63-102173号公報) などの非プロトン性有機溶媒を挙げることができ、これらの一種または二種以上を混合して使用する。これらの溶媒に溶解するリチウム塩のカチオンとしては、例えば、 ClO_4^- 、 BF_4^- 、 PF_6^- 、 CF_3SO_3^- 、 CF_3CO_2^- 、 AsF_6^- 、 SbF_6^- 、 $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}^-$ 、 $\text{B}_{10}\text{Cl}_{10}^{2-}$ (特開昭57-74974号公報)、 $(1,2\text{-ジメトキシエタン})_2\text{ClO}_4^-$ (特開昭57-74977号公報)、低級脂肪族カルボン酸イオン (特開昭60-41773号公報)、 AlCl_4^- 、 Cl^- 、 Br^- 、 I^- (特開昭60-247265号公報)、クロロボラン化合物のアニオン (特開昭61-165957号公報)、四フェニルホウ酸イオン (特開昭61-214376号公報) を挙げることができ、これらの一種または二種以上を使用することができる。なかでも、プロピレンカーボネートあるいはエチレンカーボネートと1,2-ジメトキシエタンおよび/あるいはジエチルカーボネートの混合液に LiCF_3SO_3 、 LiClO_4 、 LiBF_4 および/あるいは LiPF_6 を含む電解質が好ましい。

【0021】これら電解質を電池内に添加する量は、特に限定されないが、正極活物質や負極活物質の量や電池のサイズによって必要量用いることができる。

【0022】セパレーターとしては、大きなイオン透過度を持ち、所定の機械的強度を持ち、絶縁性の薄膜が用いられる。耐有機溶剤性と疎水性からポリプロピレンなどのオレフィン系ポリマーあるいはガラス繊維あるいはポリエチレンなどからつくられたシートや不織布が用いられる。セパレーターの孔径は、一般に電池用として用いられる範囲が用いられる。例えば、 $0.01\sim10\mu\text{m}$ が用いられる。セパレーターの厚みは、一般に電池用の範囲で用いられる。例えば、 $5\sim300\mu\text{m}$ が用いられる。

【0023】電極活物質の集電体としては、構成された電池において化学変化を起こさない電子伝導体であれば何でもよい。例えば、正極には、材料としてステンレス鋼、ニッケル、アルミニウム、チタン、焼成炭素などの他に、アルミニウムやステンレス鋼の表面にカーボン、ニッケル、チタンあるいは銀を処理させたもの、負極には、材料としてステンレス鋼、ニッケル、銅、チタン、アルミニウム、焼成炭素などの他に、銅やステンレス鋼の表面にカーボン、ニッケル、チタンあるいは銀を処理させたもの)、 Al-Cd 合金などが用いられる。これらの材料の表面を酸化することも用いられる。形状は、

フォイルの他、フィルム、シート、ネット、パンチされたもの、ラス体、多孔質体、発泡体、繊維群の成形体などが用いられる。厚みは、特に限定されないが、 $1\sim500\mu\text{m}$ のものが用いられる。

【0024】電池の形状はコイン、ボタン、シート、シリンダー、角などいずれにも適用できる。電池の形状がコインやボタンのときは、正極活物質や負極活物質の合剤はペレットの形状に圧縮されて主に用いられる。そのペレットの厚みや直径は電池の大きさにより決められる。また、電池の形状がシート、シリンダー、角のとき、正極活物質や負極活物質の合剤は、集電体の上に塗布 (コート)、乾燥、圧縮されて、主に用いられる。塗布方法は、一般的な方法を用いることができる。例えば、リバースロール法、ダイレクトロール法、ブレード法、ナイフ法、エクストルージョン法、カーテン法、グラビア法、バー法、ディップ法及びスクイズ法を挙げることができる。ブレード法、ナイフ法及びエクストルージョン法が好ましい。塗布は、 $0.1\sim100\text{m}/\text{分}$ の速度で実施されることが好ましい。この際、合剤の溶液物性、乾燥性に合わせて、上記塗布方法を選定することにより、良好な塗布層の表面状態を得ることができる。その塗布層の厚み、長さや巾は、電池の大きさにより決められるが、塗布層の厚みは、ドライ後の圧縮された状態で、 $1\sim2000\mu\text{m}$ が特に好ましい。

【0025】ペレットやシートの乾燥又は脱水方法としては、一般に採用されている方法を利用することができる。特に、熱風、真空、赤外線、遠赤外線、電子線及び低温風を単独あるいは組み合わせて用いることが好ましい。温度は $80\sim350^\circ\text{C}$ の範囲が好ましく、特に $100\sim250^\circ\text{C}$ の範囲が好ましい。含水量は、電池全体で 2000ppm 以下が好ましく、正極合剤、負極合剤や電解質ではそれぞれ 500ppm 以下にすることがサイクル性の点で好ましい。ペレットやシートのプレス法は、一般に採用されている方法を用いることができるが、特に金型プレス法やカレンダープレス法が好ましい。プレス圧は、特に限定されないが、 $0.2\sim3\text{t}/\text{cm}^2$ が好ましい。カレンダープレス法のプレス速度は、 $0.1\sim50\text{m}/\text{分}$ が好ましい。プレス温度は、室温 $\sim200^\circ\text{C}$ が好ましい。

【0026】該合剤シートは、巻いたり、折ったりして缶に挿入し、缶とシートを電氣的に接続し、電解液を注入し、封口板を用いて電池缶を形成する。このとき、安全弁を封口板として用いることができる。安全弁の他、従来から知られている種々の安全素子を備えつけても良い。例えば、過電流防止素子として、ヒューズ、バイメタル、PTC素子などが用いられる。また、安全弁のほかに電池缶の内圧上昇の対策として、電池缶に切込を入れる方法、ガスケット亀裂方法あるいは封口板亀裂方法を利用することができる。また、充電機に過充電や過放電対策を組み込んだ回路を具備させても良い。缶やリ-

下板は、電気伝導性をもつ金属や合金を用いることができる。例えば、鉄、ニッケル、チタン、クロム、モリブデン、銅、アルミニウムなどの金属あるいはそれらの合金が用いられる。キャップ、缶、シート、リード板の溶接法は、公知の方法（例、直流又は交流の電気溶接、レーザー溶接、超音波溶接）を用いることができる。封口用シール剤は、アスファルトなどの従来から知られている化合物や混合物を用いることができる。

【0027】

【実施例】以下に具体例をあげ、本発明をさらに詳しく説明するが、発明の主旨を越えない限り、本発明は実施例に限定されるものではない。

【0028】【実施例1】前記図1に示す分散機を用いて、負極合剤を作製した。プレ分散タンク6内に、水50重量部及びカルボキシメチルセルロース(CMC)1重量部を投入し、攪拌機7の分散用の攪拌翼(ホモミキサー翼)8を回転させてCMCを水に溶解させる。この溶液中に、ポリ弗化ビニリデン2重量部を投入し、攪拌機7の分散用の攪拌翼8を7000rpmで回転させて、2時間回転させて、ポリ弗化ビニリデンの分散液(200mPa・S、25℃)を作製した。この分散液を、分散タンク4に移し、さらにSiSnO₃ 43重量部、アセチレンブラック1重量部及びグラファイト3重量部を投入し、攪拌機1の分散用の攪拌翼3(ホモミキサー翼)及びアンカー翼2を、それぞれ7000rpm、60rpmで回転させて、20分分散を行ない、負極合剤を得た。得られた負極合剤の固形分は50重量%で、見かけ粘度は300mPa・S(25℃)であった。

【0029】この負極合剤を、厚さ20μmの銅箔上に、エクストリュージョン型注入器を用いて塗布し、そ*

*して乾燥して負極を作製した。エクストリュージョン型注入器による塗布は、スロットノズル先端と銅箔との間隔は0.2mm、スロットクリアランスは0.5mm、入口側出口側リップ面の幅は0.1mm、搬送速度は1m/分で行なった。

【0030】【実施例2】実施例1において、攪拌機7の分散用の攪拌翼8としてホモミキサーの代わりにビーズミルを用いて1300rpmで回転させてポリ弗化ビニリデンの分散液(200mPa・S、25℃)を作製した以外は、実施例1と同様に負極合剤及び負極を作製した。

【0031】【比較例1】分散タンク4内に、水50重量部及びカルボキシメチルセルロース(CMC)1重量部を投入し、攪拌機1の分散用の攪拌翼(ホモミキサー翼)3を回転させてCMCを水に溶解させる。この溶液中に、SiSnO₃ 43重量部、アセチレンブラック1重量部、グラファイト3重量部及びポリ弗化ビニリデン2重量部を投入し、攪拌機1の分散用の攪拌翼3(ホモミキサー翼)及びアンカー翼2を、それぞれ7000rpm、60rpmで回転させて、20分分散を行ない、負極合剤を得た。得られた負極合剤の固形分は50重量%で、見かけ粘度は300mPa・S(25℃)であった。上記合剤を実施例1と同様にして塗布し、負極を作製した。

【0032】上記実施例及び比較例で得られた負極(シート)を下記のように評価した。

1) 負極シート1000cm²の表面に存在する、結着剤凝集物の数を目視により数えた。その数を示す。上記結果を下記の表に示す。

【0033】

表

	結着剤凝集物
実施例1	0
実施例2	1
比較例1	42

【0034】

【発明の効果】本発明の方法によれば、負極合剤の粘度を低下させることなく、負極合剤中の結着剤凝集物、カーボン凝集物等の凝集物を激減させることができる。そして本発明により得られた負極合剤を用いて作成された二次電池は、充放電寿命が長くなるなどの利点を有する。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の製造方法で使用する分散機の例の断面図を示す。

【符号の説明】

- ※1 攪拌機
- 2 アンカー翼
- 3 攪拌翼
- 4 分散タンク
- 5 バルブ
- 6 プレ分散タンク
- 7 攪拌機
- 8 攪拌翼
- 9 バルブ

(7)

特開平8-195201

【図1】

